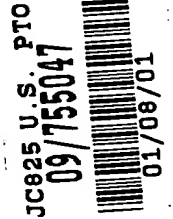


日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

12-1957



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 1月19日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-010562

出 願 人

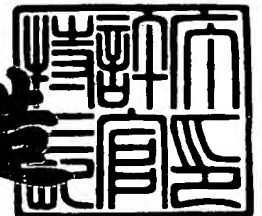
Applicant(s):

日本板硝子株式会社

2000年12月 8日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3102474

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-8964

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01J 11/02

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区道修町 3 丁目 5 番 1 1 号 日本板硝子株式会社内

 【氏名】 合田 拓司

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区道修町 3 丁目 5 番 1 1 号 日本板硝子株式会社内

 【氏名】 中村 真記

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区道修町 3 丁目 5 番 1 1 号 日本板硝子株式会社内

 【氏名】 水野 俊明

【特許出願人】

 【識別番号】 000004008

 【氏名又は名称】 日本板硝子株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100086911

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 重野 剛

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 004787

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

特 2 0 0 0 - 0 1 0 5 6 2

【物件名】	要約書	1
【プルーフの要否】	要	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ガラス物品及びディスプレイ用ガラス基板

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルカリ含有ガラス基板の表面に、酸化インジウム及び／又は酸化スズを主成分とする金属イオン拡散防止膜を形成してなるガラス物品。

【請求項 2】 請求項 1 において、該金属イオン拡散防止膜の上に絶縁膜を形成したガラス物品。

【請求項 3】 請求項 2 において、該絶縁膜の表面抵抗が $1.0 \times 10^6 \sim 1.0 \times 10^{16} \Omega/\square$ であるガラス物品。

【請求項 4】 請求項 2 又は 3 において、該絶縁膜の表面抵抗が、 550°C 、1 時間の熱処理後も $1.0 \times 10^6 \sim 1.0 \times 10^{16} \Omega/\square$ であるガラス物品。

【請求項 5】 請求項 2 ないし 4 のいずれか 1 項において、該絶縁膜上に電極膜を形成したガラス物品。

【請求項 6】 請求項 5 において、該電極膜が Ag を含む電極膜であるガラス物品。

【請求項 7】 アルカリ含有ガラス基板の表面に、酸化インジウム及び／又は酸化スズを主成分とする金属イオン拡散防止膜、絶縁膜及び電極膜をこの順に形成したディスプレイ用ガラス基板であって、該絶縁膜の表面抵抗が、 550°C 、1 時間の熱処理後も $1.0 \times 10^6 \sim 1.0 \times 10^{16} \Omega/\square$ であることを特徴とするディスプレイ用ガラス基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アルカリ含有ガラス表面に金属膜を成膜した場合のガラス中のアルカリと金属との単独又は相互拡散の防止性能に優れた金属イオン拡散防止膜を形成したガラス物品と、このガラス物品を用いたディスプレイ用ガラス基板に関する。

【0002】

【従来の技術】

プラズマディスプレイ（PDP）やフィールドエミッションディスプレイ（FED）、液晶ディスプレイ（LCD）、エレクトロルミネセンスディスプレイ（ELD）等の平面型ディスプレイでは、通常、2枚のガラス基板上に電極等の部材を形成した後、貼り合わせて使用されるが、特に、前面側ガラス基板にはITO、 SnO_2 等の透明電極が使用されている。また、特に大型のディスプレイでは電極の配線抵抗を下げるためにAg、Cr/Cu/Cr等の金属が補助電極として使用されている。

【0003】

従来、PDP用のガラス基板としては、1.5～3.5mmの厚さの板状に成形されたソーダライムシリケートガラス基板、もしくは高歪点のアルカリ含有ガラスが用いられている。通常、このようなガラスは、大量生産に向き、平滑性に優れたフロート法によって成形される。フロートガラスは、成形過程で水素雰囲気中に晒されるため、ガラス表面に数ミクロンの還元層が生成し、この層には溶融Sn由来の Sn^{2+} が存在することが一般に知られている。

【0004】

一方、PDPの製造工程においては、一般に、ガラス基板表面に透明電極を介してAgがバス電極として塗布された後、550～600℃で20～60分保持するという熱処理が数回繰り返される。

【0005】

この熱処理工程において、 Ag^+ イオンが透明電極内に拡散してガラス表面に至り、ガラス中の Na^+ イオンとの間でイオン交換が生じる。そして、その結果、ガラス中に Ag^+ イオンが侵入し、侵入した Ag^+ イオンは還元層に存在する Sn^{2+} によって還元され、金属Agのコロイドを生成する。このため、このAgコロイドによって基板ガラスに黄色の着色が生じるという不具合がある。

【0006】

このような金属コロイドによる着色の問題は、Agに限らず、拡散し易いCu、Au等の金属電極膜を形成した場合にも起こり得る。また、PDPに限らず、曇り防止のためにストライプ状にAg電極を形成した自動車用リアガラスにおい

ても、A g コロイドによる着色の問題があった。

【 0 0 0 7 】

そこで、従来、アルカリ含有ガラスをディスプレイ基板として用いる場合には、PDP などではガラス中のアルカリと、電極として使用される A g 等との交換反応を防止し、A g コロイドによるガラスの着色を防止するための各種金属膜、窒化物膜、或いは、 SiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 のような酸化物膜よりなる金属イオン拡散防止膜を形成することが提案されている（特開平 9 - 2 4 5 6 5 2 号、同 1 0 - 1 1 4 5 4 9 号公報、同 1 0 - 3 0 2 6 4 8 号公報、同 1 1 - 1 0 9 8 8 8 号公報、同 1 1 - 1 3 0 4 7 1 号公報）。

【 0 0 0 8 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来提案されている金属イオン拡散防止膜は、いずれも金属イオンの拡散防止性能が十分でなく、特に窒化物膜では PDP 製造工程での熱処理で酸化されて金属イオン拡散防止性能が低下するという欠点があった。

【 0 0 0 9 】

本発明は上記従来の問題点を解決し、金属イオンの拡散防止性能に優れ、金属コロイドによる着色の問題のないガラス物品と、このようなガラス物品を用いた高品質ディスプレイ用ガラス基板を提供することを目的とする。

【 0 0 1 0 】

【課題を解決するための手段】

本発明のガラス物品は、アルカリ含有ガラス基板の表面に、酸化インジウム及び／又は酸化スズを主成分とする金属イオン拡散防止膜を形成してなることを特徴とする。

【 0 0 1 1 】

酸化インジウム（ In_2O_3 ）及び／又は酸化スズ（ SnO_2 ）を主成分とする金属イオン拡散防止膜であれば、金属イオンの拡散防止性能に優れ、ガラスに含有されるアルカリの溶出や、表面に形成される金属膜の金属イオンのガラス中への拡散を有効に防止することができる。

【 0 0 1 2 】

本発明のガラス物品は、一般的には、この金属イオン拡散防止膜の上に必要に応じて絶縁膜を形成し、更に絶縁膜上に電極膜、好ましくはAgを含む電極膜が形成されて使用に供される。

【0013】

この場合、絶縁膜の表面抵抗は $1.0 \times 10^6 \sim 1.0 \times 10^{16} \Omega/\square$ の範囲であることが好ましく、この絶縁膜の表面抵抗は、一般的なPDPの製造工程における加熱条件である550℃、1時間の熱処理後も上記範囲にあることが好ましい。

【0014】

本発明のディスプレイ用ガラス基板は、アルカリ含有ガラス基板の表面に、酸化インジウム及び／又は酸化スズを主成分とする金属イオン拡散防止膜、絶縁膜及び電極膜をこの順に形成したディスプレイ用ガラス基板であって、該絶縁膜の表面抵抗が、550℃、1時間の熱処理後も $1.0 \times 10^6 \sim 1.0 \times 10^{16} \Omega/\square$ であることを特徴とするものであり、金属イオン拡散防止膜の優れた金属イオン拡散防止性能により、金属コロイドによる着色の問題がなく、著しく高品質なディスプレイ用ガラス基板である。

【0015】

【発明の実施の形態】

以下に図面を参照して本発明の好ましい実施の形態について説明する。

【0016】

図1は本発明の実施の形態に係るガラス物品の断面図であり、ガラス基板1上に金属イオン拡散防止膜2が形成され、この金属イオン拡散防止膜2上に、直接（図1（a））或いは必要に応じて絶縁膜3を介して（図1（b））金属電極膜4が形成されている。

【0017】

このガラス基板1はアルカリ含有ガラスよりなる。このアルカリ含有ガラスの好適な主要組成としては次が例示される。

【0018】

SiO₂ 50～73重量%

Al_2O_3 0～15重量%

R_2O 6～24重量%

$\text{R}'\text{O}$ 6～27重量%

なお、 R_2O は Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O の合計であり、 $\text{R}'\text{O}$ は CaO 、 MgO 、 SrO 、 BaO の合計である。

【0019】

本発明において、金属イオン拡散防止膜2は、 In_2O_3 及び／又は SnO_2 を主成分とする膜である。

【0020】

In_2O_3 又は SnO_2 を主成分とする膜は、一般的には透明導電膜として使用されており、特に、表面抵抗値が低いことから、 Sn を5重量%含有した In_2O_3 （ITO）膜や、フッ素又はアンチモンをドーピングした SnO_2 膜が使用されている。本発明では、表面抵抗値に関わりなく金属イオンの拡散を防止できるため、不純物濃度は特に限定されないが、電極と兼用して用いる場合には前記の低抵抗となるような組成を使用することが望ましい。また、自動車用リアガラスやディスプレイ用基板など、用途によっては表面抵抗が高い必要のある場合には、 In_2O_3 及び／又は SnO_2 を主成分とする金属イオン拡散防止膜2上に図1（b）に示す如く、絶縁膜3を形成することが好ましい。

【0021】

本発明に係る金属イオン拡散防止膜2が In_2O_3 及び SnO_2 を主成分とする場合、その含有割合には特に制限はない。

【0022】

また、本発明に係る金属イオン拡散防止膜2は SnO_2 を主成分とし Sb_2O_3 を含む膜であっても良く、この場合、その含有割合は $\text{SnO}_2 : \text{Sb}_2\text{O}_3 = 99.9 \sim 99.99 : 0.01 \sim 0.1$ （重量%）であることが好ましい。

【0023】

この金属イオン拡散防止膜2の膜厚は、金属イオンの拡散の防止の観点からは厚い方が好ましいが、過度に厚くてもそれ以上の効果はなく、徒にコスト高となることから、5～200nm、特に50～200nmの範囲とするのが好ましい。

【0024】

絶縁膜3は、表面抵抗が $1.0 \times 10^6 \sim 1.0 \times 10^{16} \Omega/\square$ の範囲、特に、リーク電流が問題となるPDP用としては $1.0 \times 10^{15} \Omega/\square$ 以上の高抵抗、例えば $1.0 \times 10^{15} \sim 1.0 \times 10^{16} \Omega/\square$ 、基板の帯電が問題となるFED用としては $1.0 \times 10^6 \sim 1.0 \times 10^{12} \Omega/\square$ 、好ましくは $1.0 \times 10^8 \sim 1.0 \times 10^{12} \Omega/\square$ の範囲とするのが好ましい。

【0025】

なお、これらの用途において、リーク電流や基板の帯電はディスプレイとしての使用時に問題となるため、上記表面抵抗は、パネル製造工程における処理温度の影響、例えばAg電極の焼成条件等においても変化せず、上記範囲を維持することが好ましく、550℃、1時間の熱処理後においても上記範囲内であることが望まれる。

【0026】

このような絶縁膜3の膜厚は過度に厚いとクラック発生やコスト高の問題があり、過度に薄いと安定した表面抵抗を得ることができないことから25～200nmの範囲とするのが好ましい。

【0027】

なお、絶縁膜3の膜材質としては、所望の表面抵抗を実現できるものであれば良く、特に制限はないが、例えば、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 TiON 、 ZrON 、 ZnAlO 等の高抵抗の膜が好適である。

【0028】

このような本発明のガラス物品のガラス基板上の金属イオン拡散防止膜や絶縁膜は、スパッタリング法、イオンプレーティング法、真空蒸着法などのいわゆる物理蒸着法や、化学気相法などのいわゆる化学蒸着法、印刷法やゾルゲル法等を用いることにより容易に成膜することができる。

【0029】

また、このような金属イオン拡散防止膜上又は絶縁膜上にAg等の金属電極膜を形成する場合、その膜厚は3～12 μm 程度とするのが好ましい。

【0030】

【実施例】

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

【0031】

実施例1

フロート法で成形したソーダライムガラス基板にスパッタリング法により In_2O_3 膜を形成した。ターゲットには In を用い、アルゴン-酸素雰囲気中、ガス圧 $3 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ にて DC モードで表1に示す膜厚に成膜した。次いで、この In_2O_3 膜の上に Ag ペーストを印刷し、 550°C で1時間焼成して厚さ $8 \mu\text{m}$ の Ag 電極を形成した後、着色の程度を目視で観察し、結果を表1に示した。

【0032】

実施例2～5、比較例1～3

実施例1において、用いるターゲット及び成膜雰囲気を変えたこと以外は同様にスパッタリングを行って、表1に示す酸化物膜を表1に示す膜厚に成膜した。その後、実施例1と同様にして Ag 電極を形成した後、着色の程度を調べ、結果を表1に示した。

【0033】

実施例6

ソーダライムガラス基板を 550°C に加熱し、モノブチルスズトリクロライド (MBTC)、酸素、窒素、水蒸気の混合ガスを吹き付け、CVD法により表1に示す膜厚の SnO_2 を成膜した。その後、実施例1と同様にして Ag 電極を形成した後、着色の程度を調べ、結果を表1に示した。

【0034】

比較例4

実施例6において、MBTCの代りにモノシラン、水蒸気の代わりにエチレンを用いてCVD法により表1に示す膜厚の SiO_2 膜を成膜した。その後、実施例1と同様にして Ag 電極を形成した後、着色の程度を調べ、結果を表1に示した。

【0035】

【表1】

	実 施 例						比 較 例			
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
種類※	In ₂ O ₃	SnO ₂	95%In ₂ O ₃ —5%SnO ₂	50%In ₂ O ₃ —50%SnO ₂	99.95%SnO ₂ —0.05%Sb ₂ O ₃	SnO ₂	SiO ₂	TiN	97%ZnO —3%Al ₂ O ₃	SiO ₂
膜厚 (nm)	100	100	100	100	100	100	40	100	50	100
成膜法	スパッタ リング	スパッタ リング	スパッタ リング	スパッタ リング	スパッタ リング	CVD	スパッタ リング	スパッタ リング	スパッタ リング	CVD
着色の有無	無し	無し	無し	無し	無し	無し	淡く着色	やや濃く 着色	薄く着色	やや濃く 着色

※ %は重量%

【 0 0 3 6 】

表 1 より、本発明によれば A g イオンの拡散による A g コロイド着色が高度に抑制されることがわかる。

【 0 0 3 7 】

【発明の効果】

以上詳述した通り、本発明によれば、金属イオンの拡散防止性能に優れ、金属コロイドによる着色の問題のないガラス物品と、このようなガラス物品を用いた高品質ディスプレイ用ガラス基板が提供される。

【 0 0 3 8 】

本発明のガラス物品は、ディスプレイ用基板や自動車用リアガラス等として工業的に極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

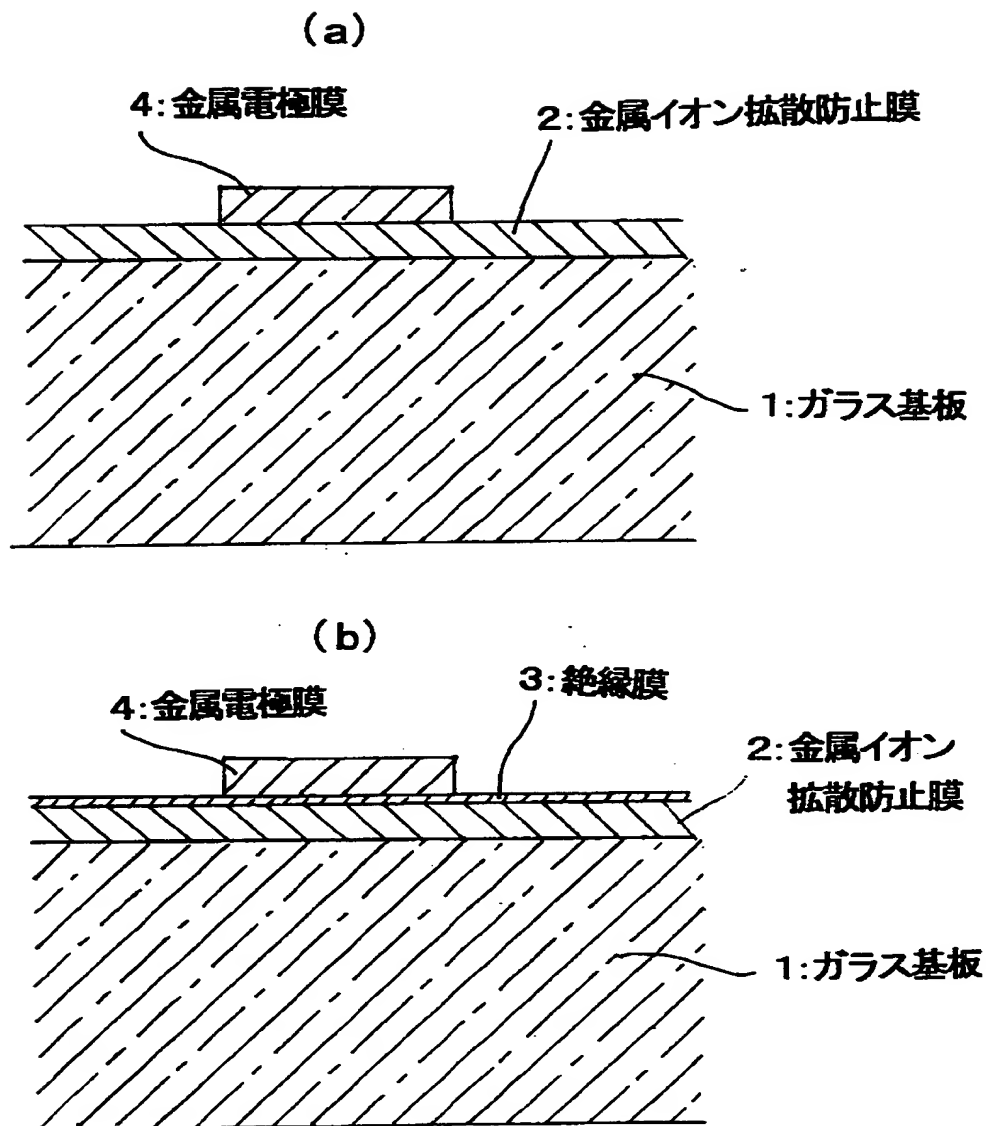
本発明のガラス物品の実施の形態を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 金属イオン拡散防止膜
- 3 絶縁膜
- 4 金属電極膜

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 金属イオンの拡散防止性能に優れ、金属コロイドによる着色の問題のないガラス物品と、このようなガラス物品を用いた高品質ディスプレイ用ガラス基板を提供する。

【解決手段】 アルカリ含有ガラス基板 1 の表面に、酸化インジウム及び／又は酸化スズを主成分とする金属イオン拡散防止膜 2 を形成してなるガラス物品。アルカリ含有ガラス基板の表面 1 に、酸化インジウム及び／又は酸化スズを主成分とする金属イオン拡散防止膜 2、絶縁膜 3 及び電極膜 4 をこの順に形成したディスプレイ用ガラス基板であって、絶縁膜 3 の表面抵抗が、550℃、1時間の熱処理後も $1.0 \times 10^6 \sim 1.0 \times 10^{16} \Omega/\square$ であるディスプレイ用ガラス基板。

【選択図】 図 1

特2000-010562

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-010562
受付番号	50000049994
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成12年 1月20日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年 1月19日
-------	-------------

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004008]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

氏 名 日本板硝子株式会社